

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/830223

REC'D 10 DEC 1999

PCT/JP 99/05866

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

15/10

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月21日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第267420号

出 願 人

Applicant (s):

東洋紡績株式会社

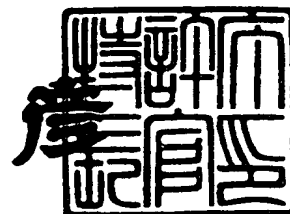
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3081772

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0621

【提出日】 平成11年 9月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を主たる酸成分としエチレングリコールまたはシクロヘキサンジメタノールを主たるグリコール成分とするコポリエステルであって、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たす触媒を用いて製造されることを特徴とするコポリエステル。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

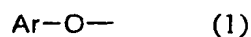
(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が 0.5dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 熱安定性指標 (TD) : $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度 0.6dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【請求項 2】金属および／または金属化合物 1 種以上と、下記一般式 (1) および／または (2) の構造を含む化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物からなる触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項 1 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 1】



【化 2】



(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項 3】 金属および／または金属化合物が、アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 4】 アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物がLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 3 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 5】 金属および／または金属化合物がAl, Ga, Tl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 6】 金属および／または金属化合物がTl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 7】 金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hf, Vから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 8】 金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hfから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 9】 金属および／または金属化合物がCr, Ni, Mo, Tc, Reから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 10】 金属および／または金属化合物がCr, Niから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノール

のコポリエステル。

【請求項 11】 金属および／または金属化合物がRu,Rh,Pd,Os,Ir,Ptから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 12】 金属および／または金属化合物がRu,Pdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 13】 金属および／または金属化合物がCu,Ag,Au,Cd,Hgから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 14】 金属および／または金属化合物がCu,Agから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 15】 金属および／または金属化合物がランタノイドから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 16】 金属および／または金属化合物がLa,Ce,Sm,Eu,Gdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 17】 金属および／または金属化合物がインジウムおよび／またはその化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 18】 金属および／または金属化合物がMn,Co,Znから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 19】 金属および／または金属化合物がFe,Nb,Ta,Wから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

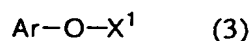
【請求項 20】 金属および／または金属化合物がFeおよび／またはその化合

物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

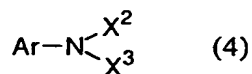
【請求項 2 1】金属および／または金属化合物がテルル、珪素、硼素および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 2 2】一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物である請求項 2～2 1 のいずれかに記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 3】



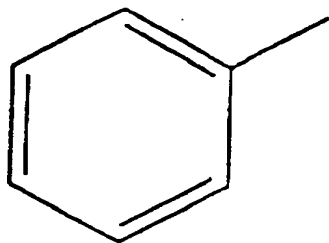
【化 4】



(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

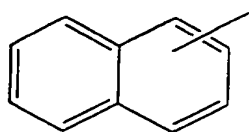
【請求項 2 3】一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 5】



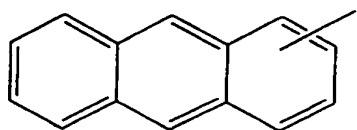
(5)

【化 6】



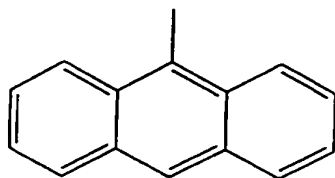
(6)

【化 7】



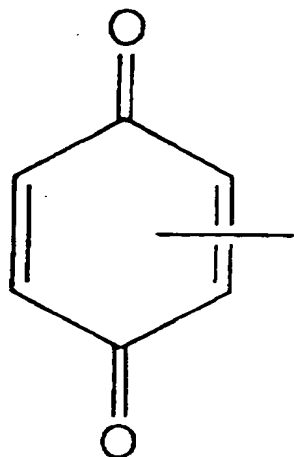
(7)

【化 8】



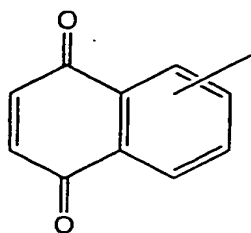
(8)

【化 9】



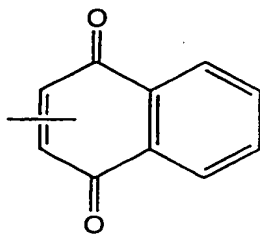
(9)

【化 1 0】



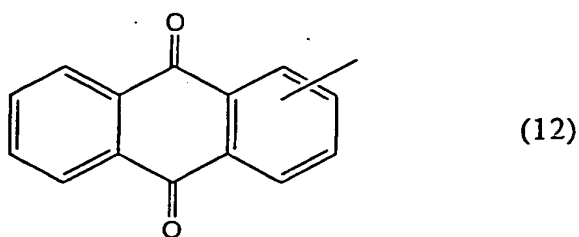
(10)

【化 1 1】



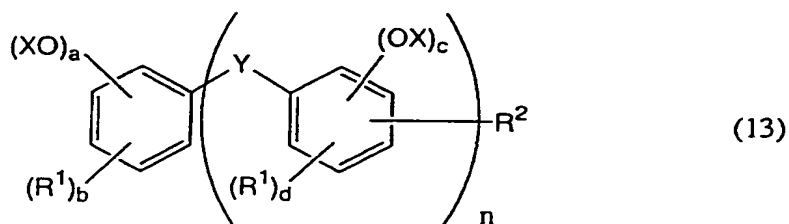
(11)

【化 1 2】

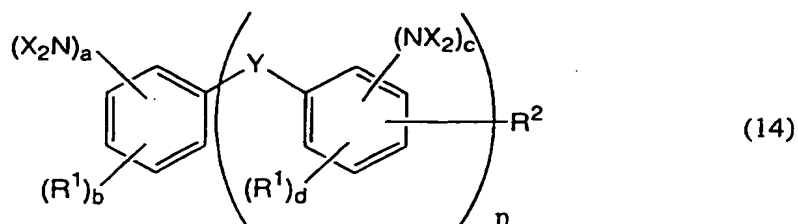


【請求項 2 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 1 3】



【化 1 4】

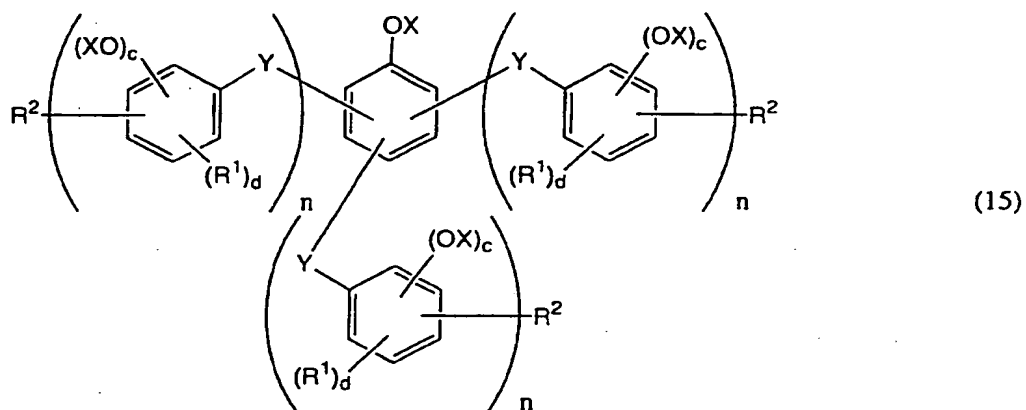


(式(13)～(14)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)

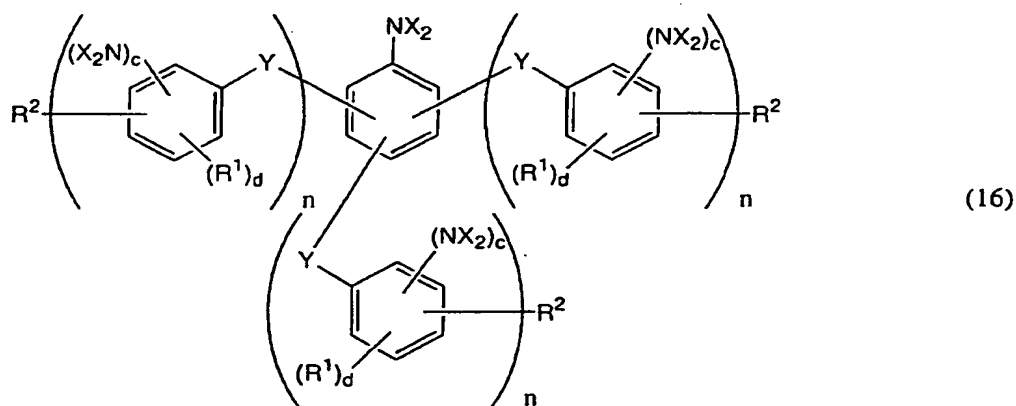
-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項 25】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載のシクロヘキサジメタノールのコポリエステル。

【化 15】



【化 16】

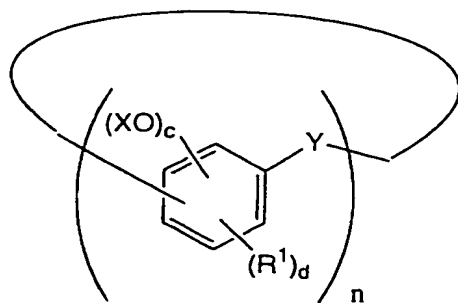


(式(15)～(16)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基

、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なっているいてもよい。)

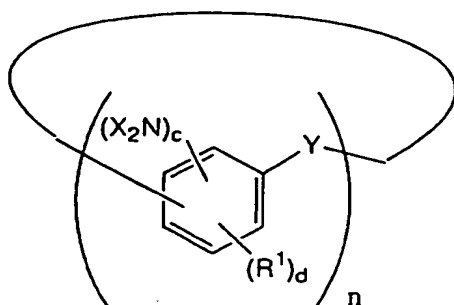
【請求項26】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化17】



(17)

【化 18】

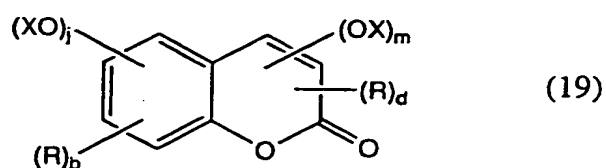


(18)

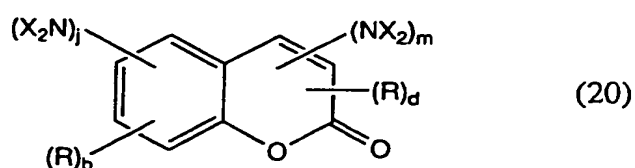
(式(17)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項 27】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載のシクロヘキサジメタノールのコポリエステル。

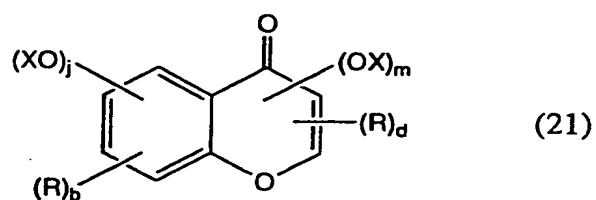
【化 1 9】



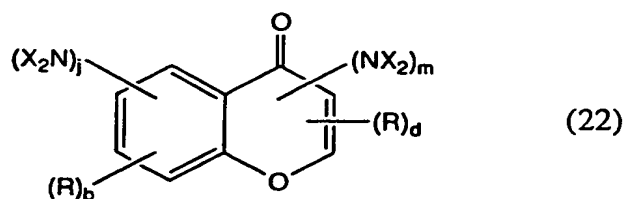
【化 2 0】



【化 2 1】



【化 2 2】

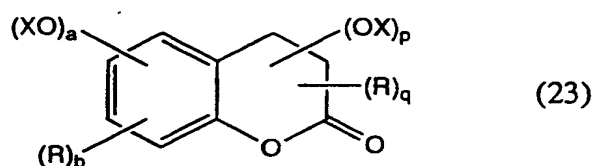


(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、

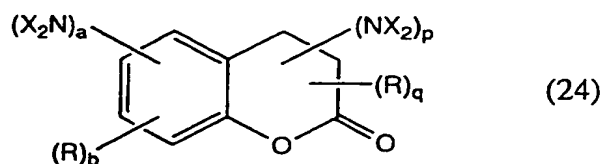
ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。）

【請求項 28】 一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

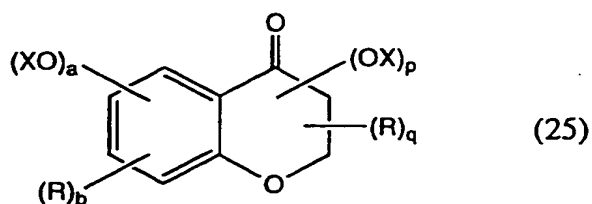
【化 23】



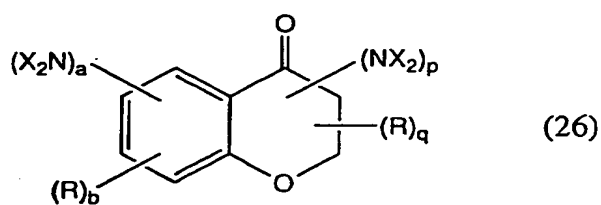
【化 24】



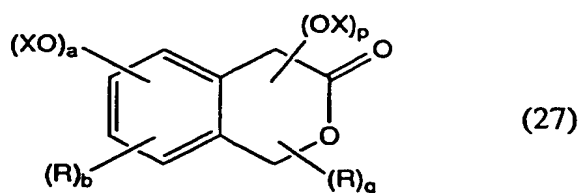
【化 25】



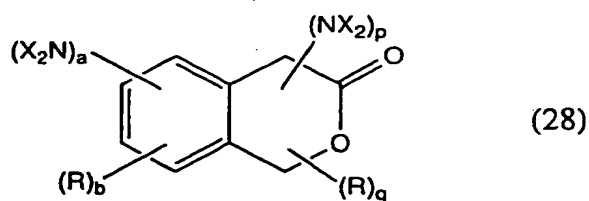
【化 26】



【化 27】



【化 28】

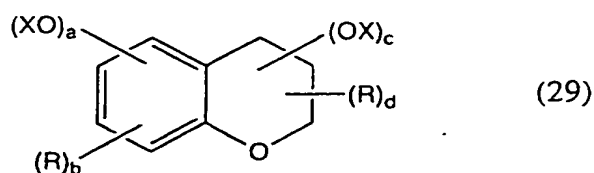


(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、

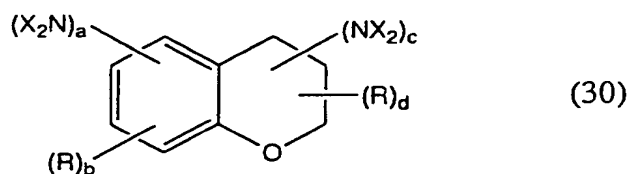
ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ である。)

【請求項29】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2記載のシクロヘキサジメタノールのコポリエステル。

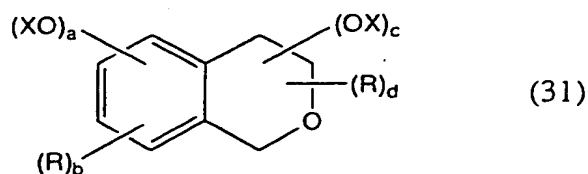
【化29】



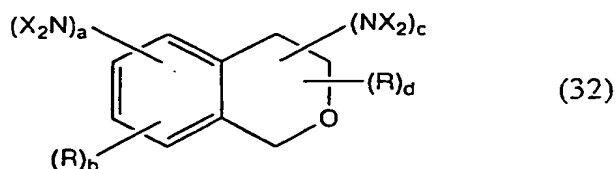
【化30】



【化31】



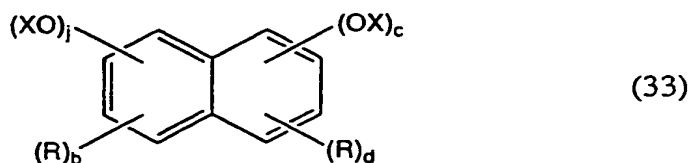
【化 3 2】



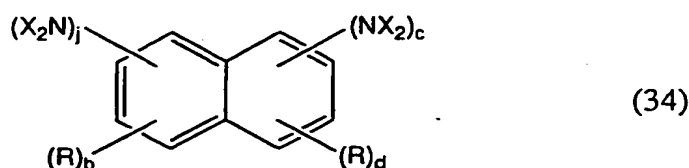
(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

【請求項 3 0】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 3 3】

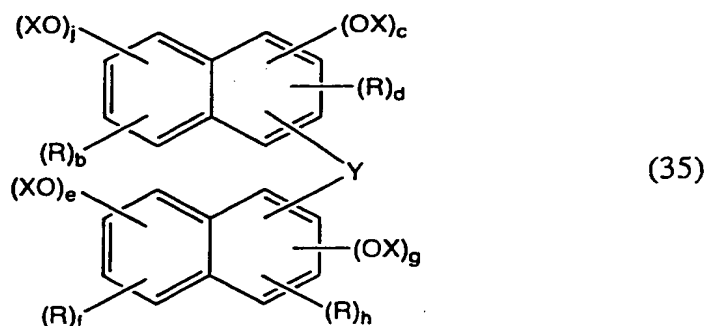


【化 3 4】

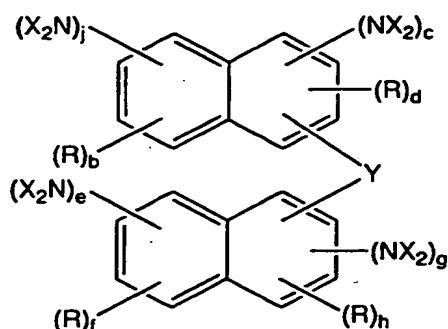


(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

【化 3 5】



【化 3 6】

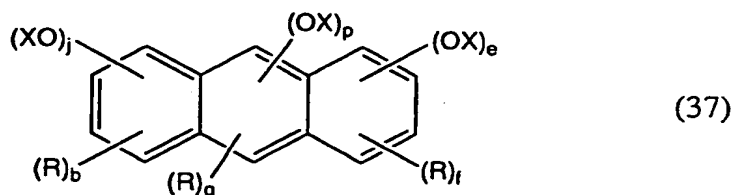


(36)

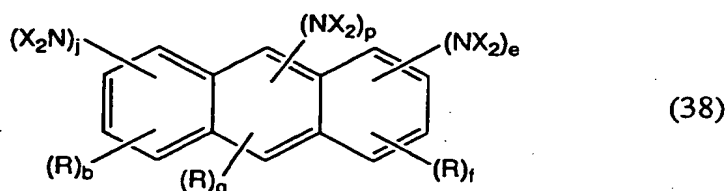
(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、0≤j+b≤4、0≤c+d≤3、0≤e+f≤4、0≤g+h≤3、1≤j+c+e+g≤12である。)

【請求項 3 1】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 3 7】



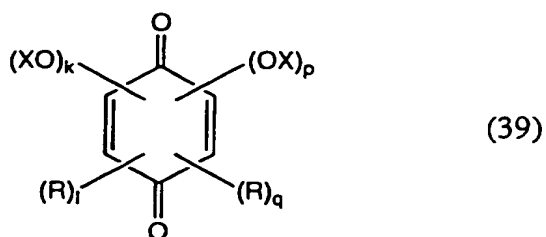
【化 3 8】



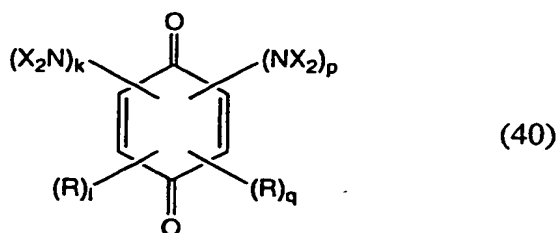
(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。)

【請求項32】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 39】



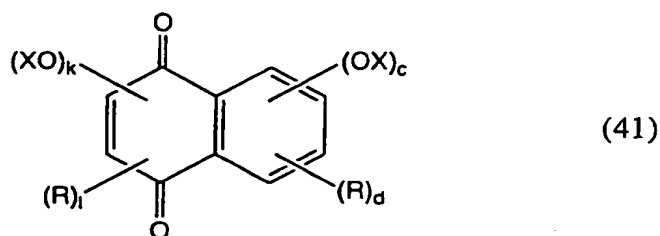
【化 40】



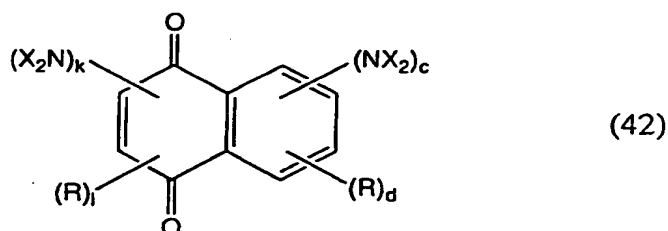
(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。)

【請求項 33】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 4 1】



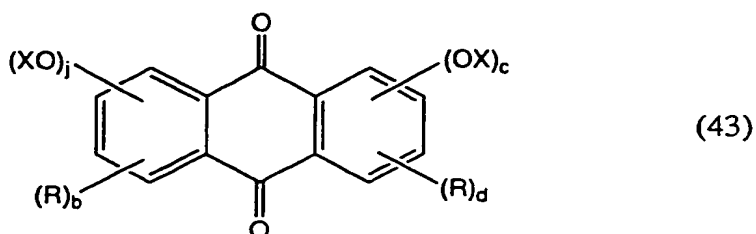
【化 4 2】



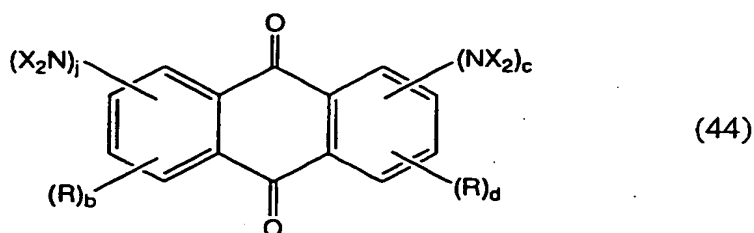
(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。)

【請求項34】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 4 3】



【化 4 4】

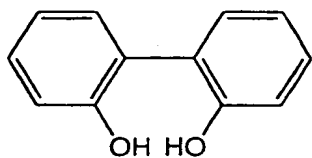


(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

【請求項 3 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステ

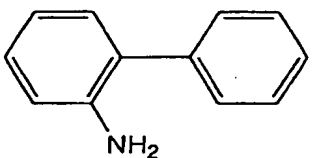
ル。

【化 4 5】



(45)

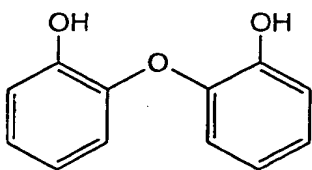
【化 4 6】



(46)

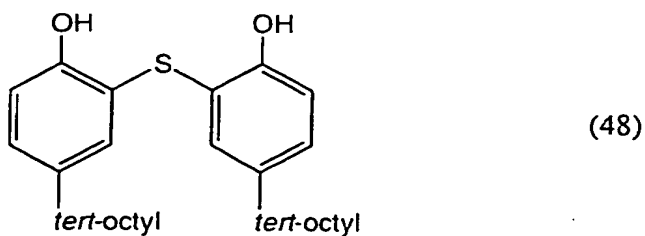
【請求項 3 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) 、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 4 7】

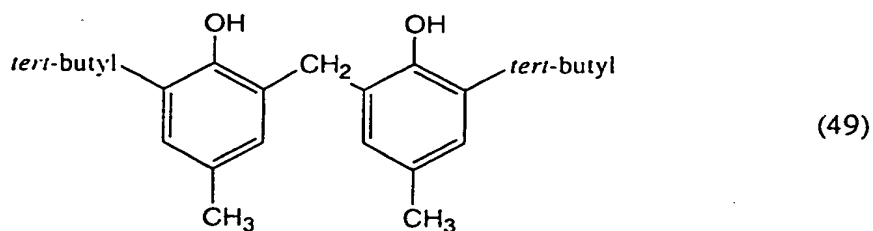


(47)

【化 4 8】

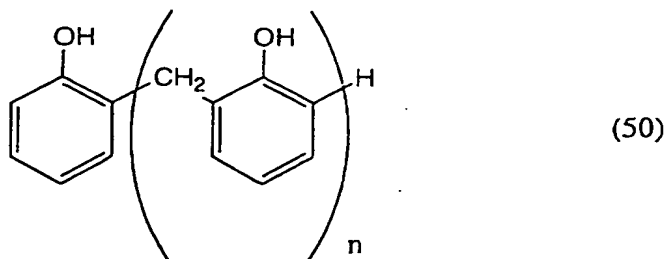


【化 4 9】



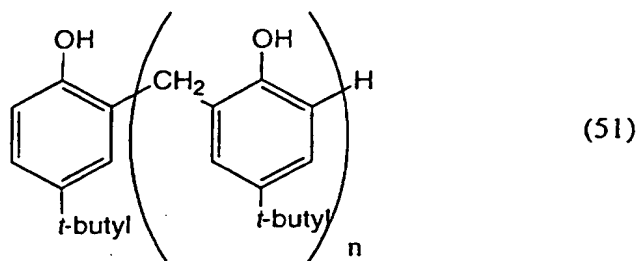
【請求項 3 7】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 5 0】



(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

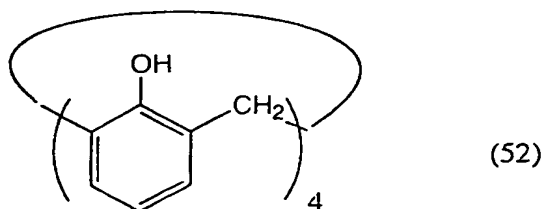
【化 5 1】



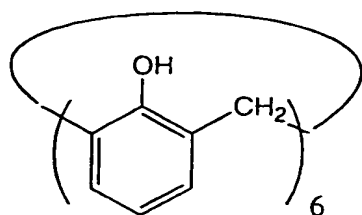
(式(51)中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

【請求項 3 8】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表される p -tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表される p -tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表される p -tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 5 2】

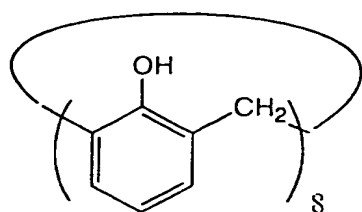


【化 5 3】



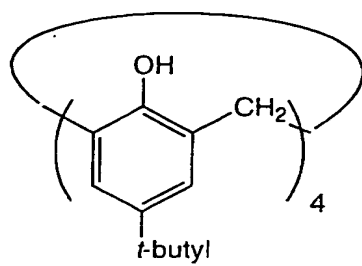
(53)

【化 5 4】



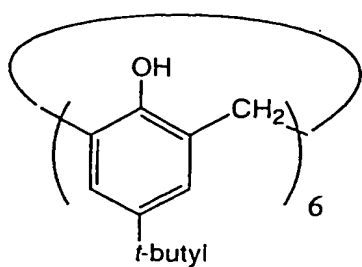
(54)

【化 5 5】



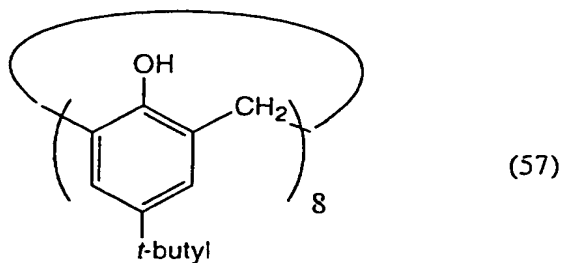
(55)

【化 5 6】



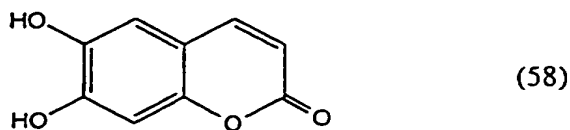
(56)

【化 5 7】

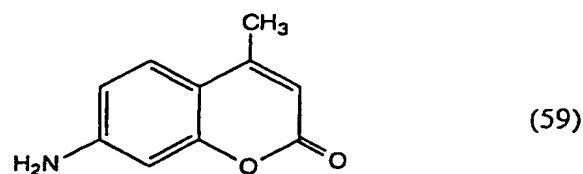


【請求項 3 9】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 5 8】

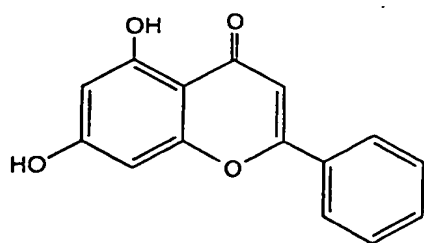


【化 5 9】

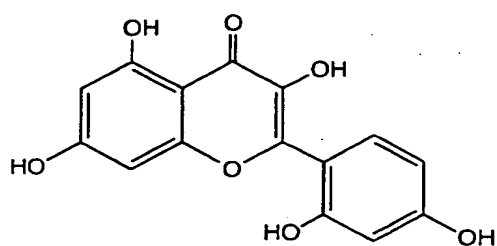


【請求項 4 0】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 6 0】

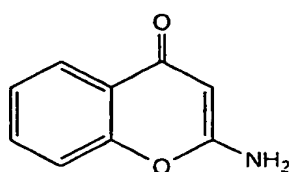


【化 6 1】



(61)

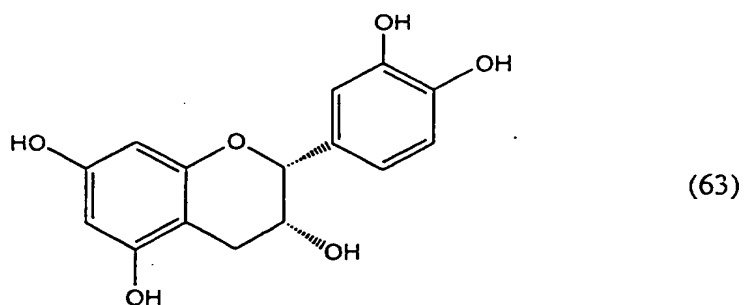
【化 6 2】



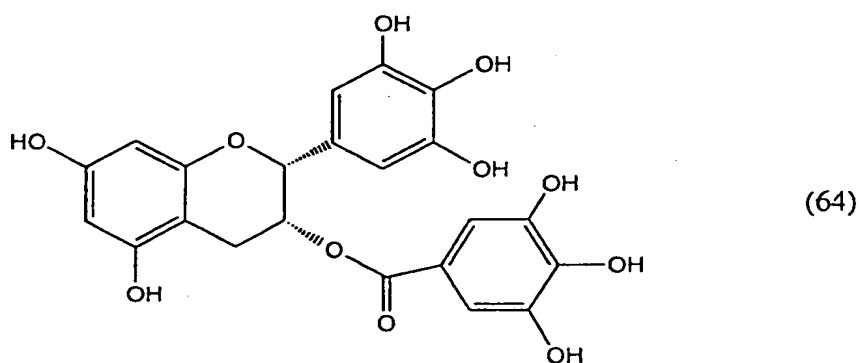
(62)

【請求項 4 1】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 6 3】

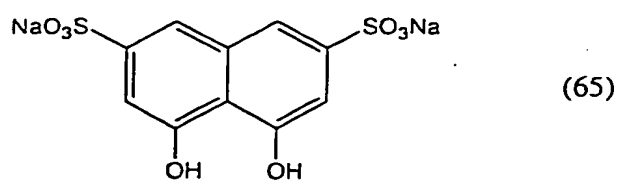


【化 6 4】

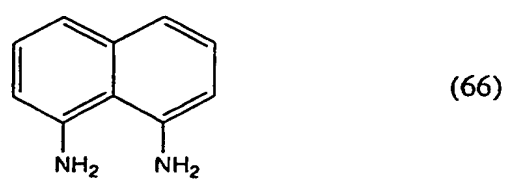


【請求項 4 2】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

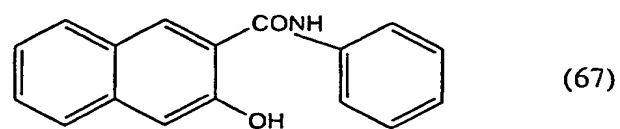
【化 6 5】



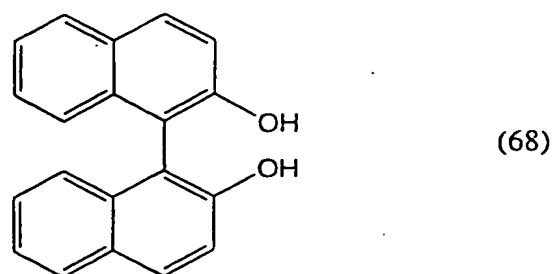
【化 6 6】



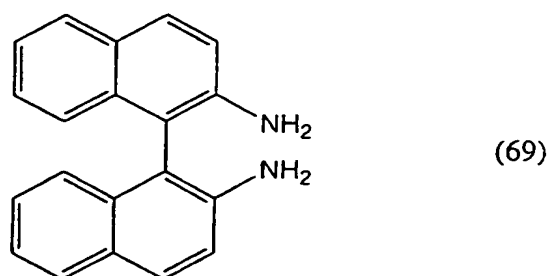
【化 6 7】



【化 6 8】

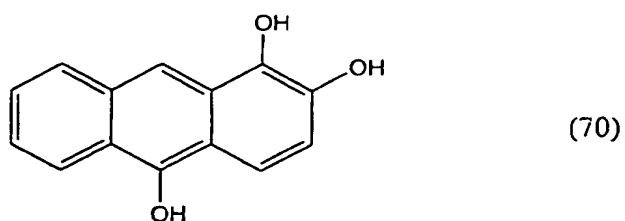


【化 69】

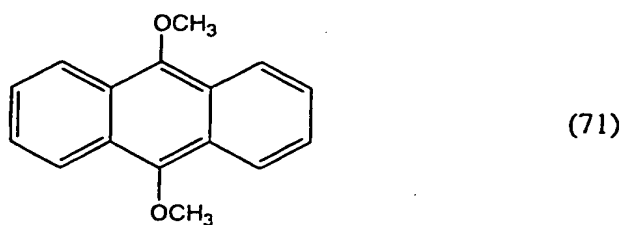


【請求項 43】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

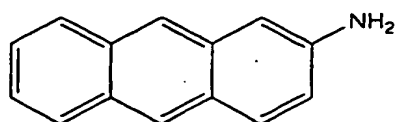
【化 70】



【化 71】



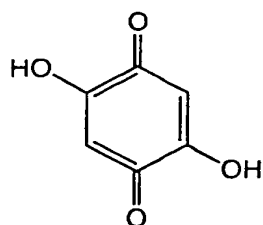
【化 7 2】



(72)

【請求項 4 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

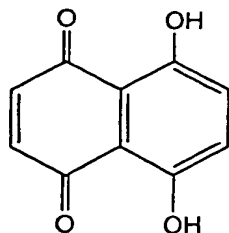
【化 7 3】



(73)

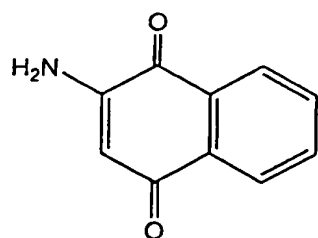
【請求項 4 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 7 4】



(74)

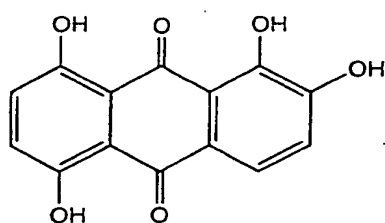
【化 7 5】



(75)

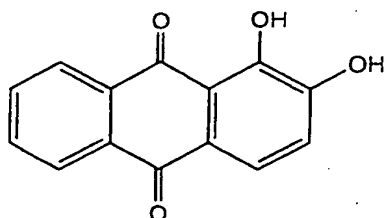
【請求項 4 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【化 7 6】



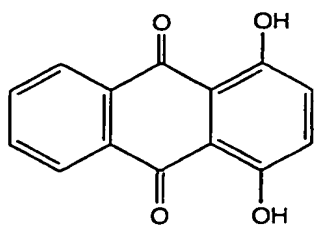
(76)

【化 7 7】



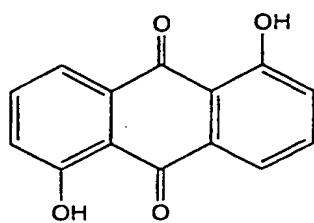
(77)

【化 7 8】



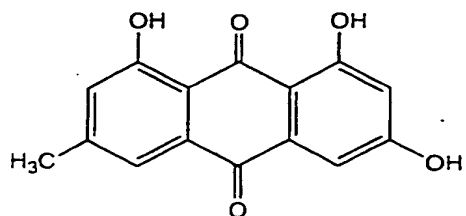
(78)

【化 7 9】



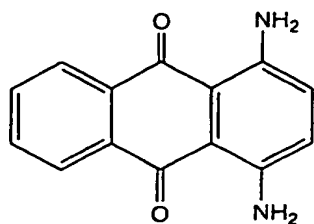
(79)

【化 8 0】



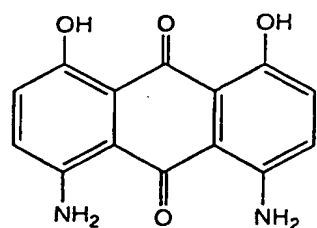
(80)

【化 8 1】



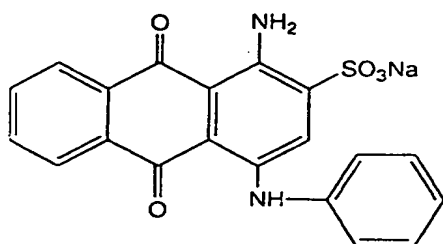
(81)

【化 82】



(82)

【化 83】



(83)

【請求項 47】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物 2 種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されることを特徴とするシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル。

【請求項 48】 請求項 1～47 のいずれかに記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの製造方法。

【請求項 49】 シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン原子としてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルに対して 50ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 48 に記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの製造方法。

【請求項 50】 シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルに対して 20ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 48 に記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの製造方法。

【請求項 51】 請求項 1～47 のいずれかに記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを成形して得られる成形体。

【請求項 5 2】請求項 1 ～ 4 7 のいずれかに記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを成形して得られるシート。

【請求項 5 3】請求項 1 ～ 4 7 のいずれかに記載のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを成形して得られるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法に関するものであり、詳しくは、アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート（以下、CHDM変性PETと呼ぶ）は、耐衝撃性、透明性、ガスバリア性、耐薬品性、リサイクル性等に優れていることから、シート等の各種成形体へ用いられている。

【 0 0 0 3 】

CHDM変性PETは、テレフタル酸とエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル化、もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル交換によって低分子量オリゴマーを製造し、次いでこれを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、アンチモン化合物等の触媒が用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、優れた触媒活性を有し、かつ熱安定性に優れたポリエステルを与える触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないか、もしくは極少量のみ含むポリエステルが望まれている。

【0004】

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつポリエステルの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、ポリエチレンテレフタレート中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

【0005】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ熱安定性に優れたポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。

【0006】

このような経緯で、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外の重合触媒であり、触媒活性に優れかつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたポリエステルを与える重合触媒が望まれている。

【0007】

アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外で優れた触媒活性を有する重合触媒としては、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0008】

チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する試みとして、例えば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルを重合した後にリン系化合物を添加する方法が開示されてい

る。この技術に代表されるように、リン系化合物のような安定剤を添加して触媒を失活することによってポリエステルの熱安定性を向上することは確かに可能であるが、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。また、添加剤を使うこと自体、コストアップにもつながるので好ましくない。

【0009】

また、ポリエステルの溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、例えば特開平10-251394号では、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上にコストアップにもつながるので好ましくない。

【0010】

アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外で触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制した熱安定性に優れたポリエステルを与える重合触媒はこれまで開発されておらず、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを得ることはできていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した、溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、次に示すような特性を有する触媒、すなわち、アンチモン化合物またはゲルマニウム化

合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすような触媒であれば、その触媒を用いて重合したシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルは溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制できることを見いだした。さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のようにもともとポリエステル重合の触媒活性が低いものにある特定の化合物を共存させることで、驚くべき事に重合触媒として十分な活性を持つようになり、さらに、本触媒はアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を全く用いずとも式(1)および(2)の特性を満足する触媒となり、本触媒を用いて重合したシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルは溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制できることを見いだし本発明に到達した。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(\min) < T(\min) \times 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が 0.5dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 熱安定性指標 (TD) : $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度 0.6dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【0013】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のように重合触媒

として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いて製造される溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供する。また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明は、アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した、溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供するものである。本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒はアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のように重合触媒として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒である。

【0015】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属の他に、これらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、

酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, In, Tl, Pb, Bi, Zr, Hf, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Gd、またはそれらの化合物が好ましい。

【0016】

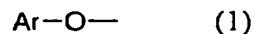
これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の使用量としては、得られるシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの酸成分のモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

【0017】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を構成する特定の化合物とは、下記一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物である。

【0018】

【化 8 4】



【0019】

【化 8 5】



【0020】

(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0021】

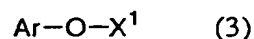
本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を構成する特定の化合物は一般式(1)、(2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香族にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0022】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒において特定の化合物として使用される一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物としては、詳しくは、下記一般式(3)および／または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

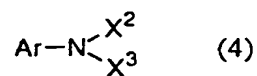
【0023】

【化 8 6】



【0024】

【化 87】

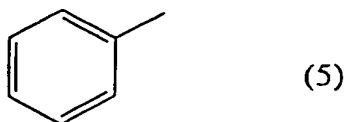


【0025】

(式(3)~(4)中、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

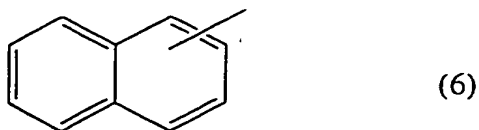
【0026】

【化 88】



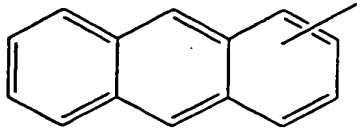
【0027】

【化 89】



【0028】

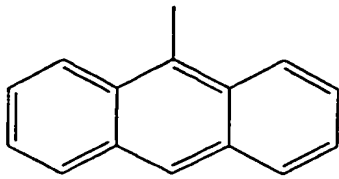
【化 9 0】



(7)

【0 0 2 9】

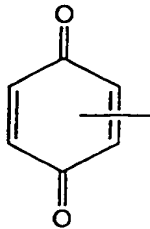
【化 9 1】



(8)

【0 0 3 0】

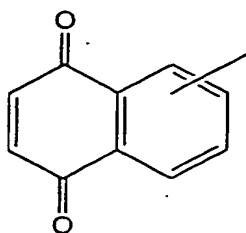
【化 9 2】



(9)

【0 0 3 1】

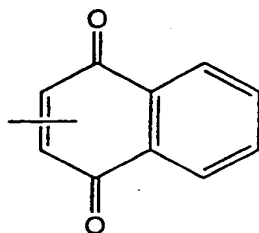
【化 9 3】



(10)

【0032】

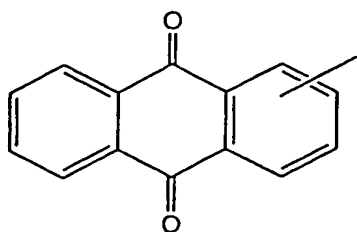
【化94】



(11)

【0033】

【化95】



(12)

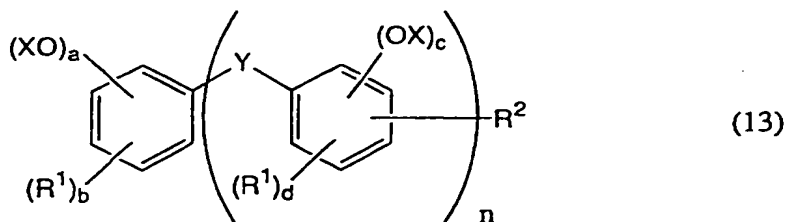
【0034】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,

2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス [4] アレーン、下記式(53)で表されるカリックス [6] アレーン、下記式(54)で表されるカリックス [8] アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス [8] アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

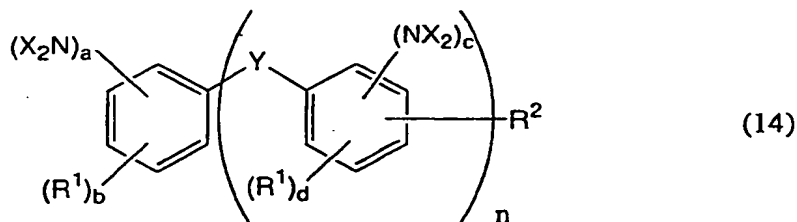
【 0 0 3 5 】

【 化 9 6 】



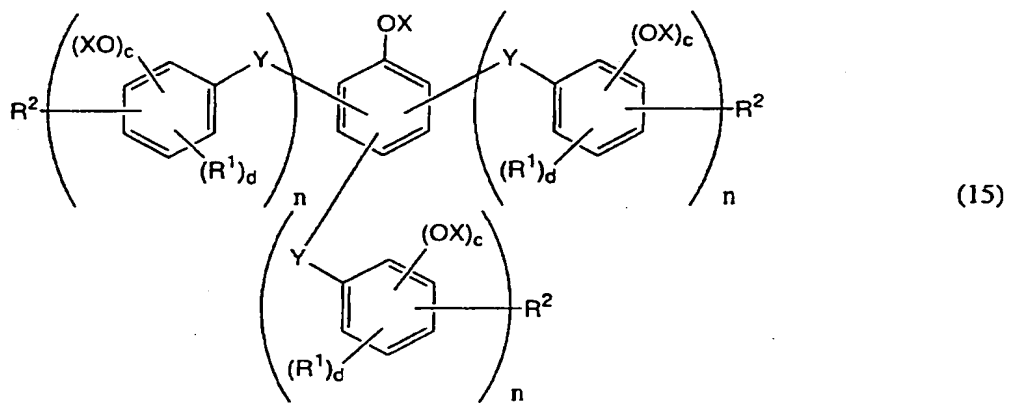
【 0 0 3 6 】

【 化 9 7 】



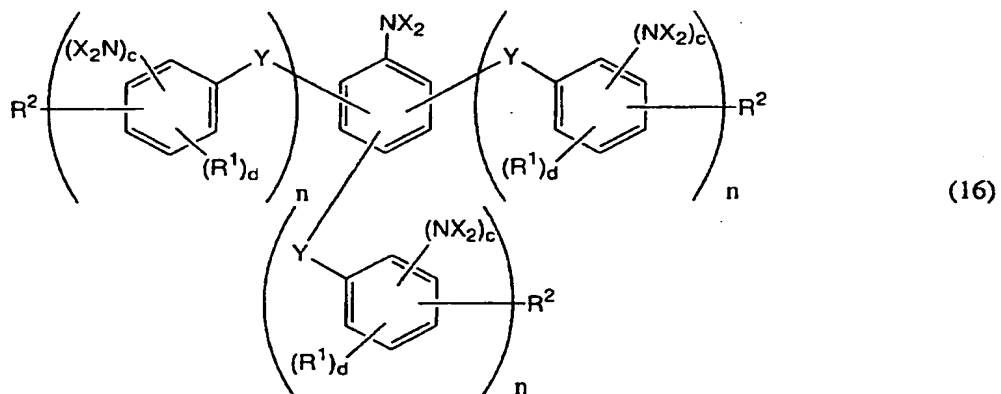
【 0 0 3 7 】

【化 9 8】



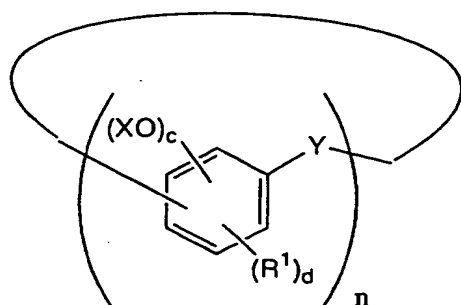
【0 0 3 8】

【化 9 9】



【0 0 3 9】

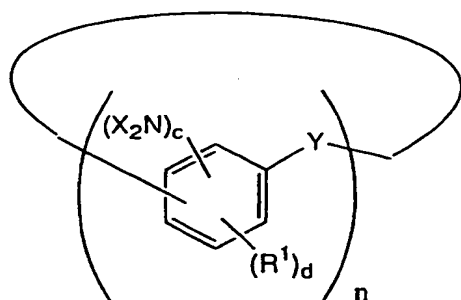
【化 100】



(17)

【0040】

【化 101】



(18)

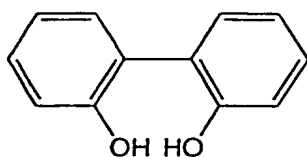
【0041】

(式(13)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えば

ホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0042】

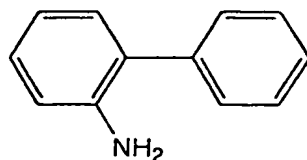
【化102】



(45)

【0043】

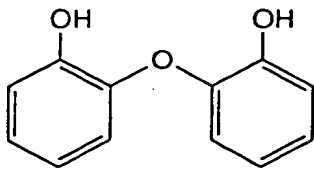
【化103】



(46)

【0044】

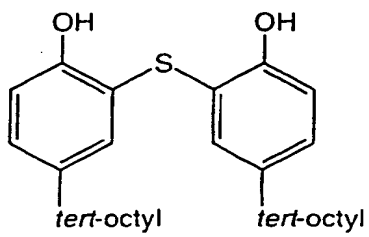
【化 1 0 4】



(47)

【0 0 4 5】

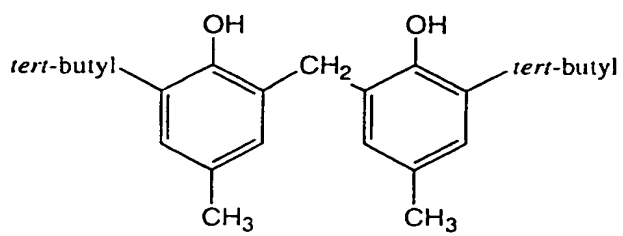
【化 1 0 5】



(48)

【0 0 4 6】

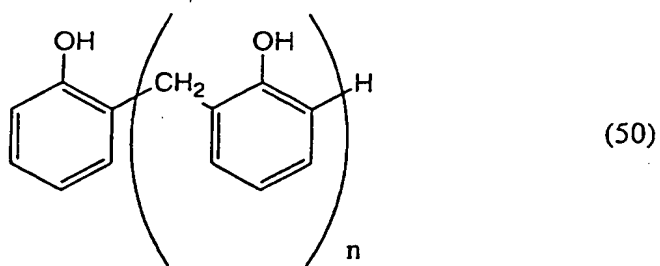
【化 1 0 6】



(49)

【0 0 4 7】

【化 1 0 7】

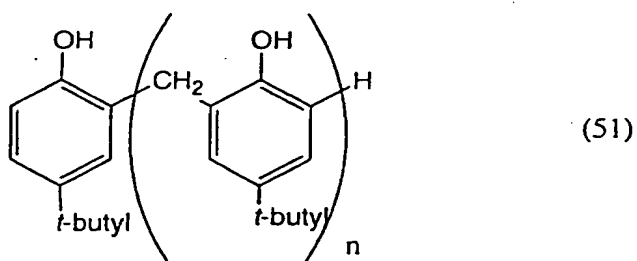


【0 0 4 8】

(式(50)中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

【0 0 4 9】

【化 1 0 8】

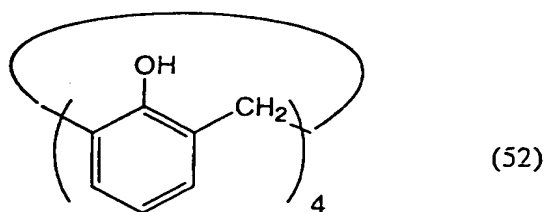


【0 0 5 0】

(式(51)中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

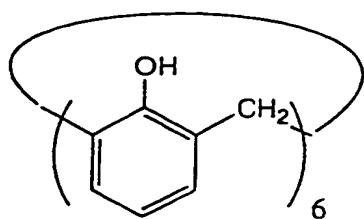
【0 0 5 1】

【化 1 0 9】



【0 0 5 2】

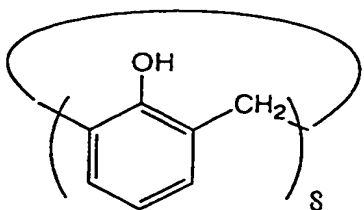
【化 1 1 0】



(53)

【0 0 5 3】

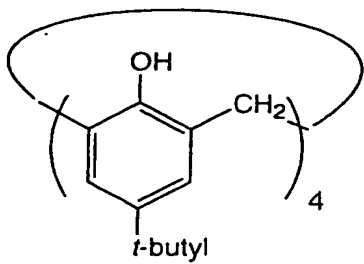
【化 1 1 1】



(54)

【0 0 5 4】

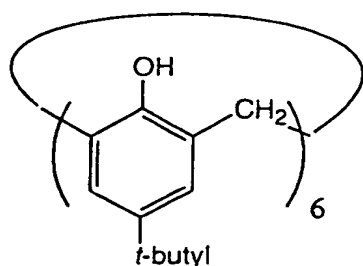
【化 1 1 2】



(55)

【0 0 5 5】

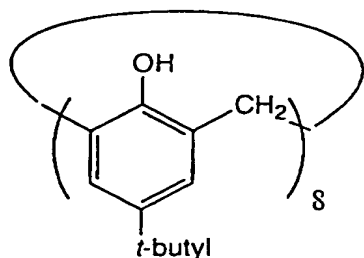
【化 1 1 3】



(56)

【0 0 5 6】

【化 1 1 4】



(57)

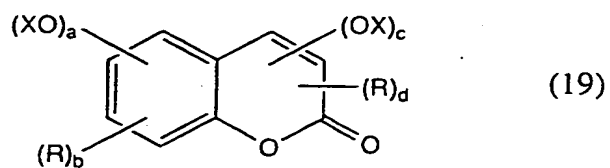
【0 0 5 7】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物のその他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガ

レートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

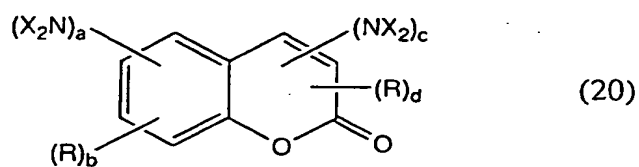
【0058】

【化115】



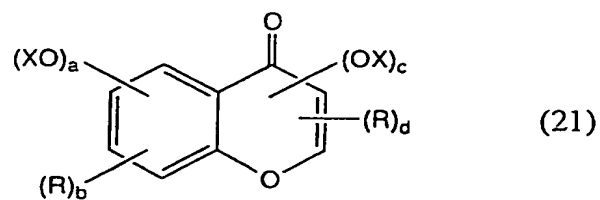
【0059】

【化116】



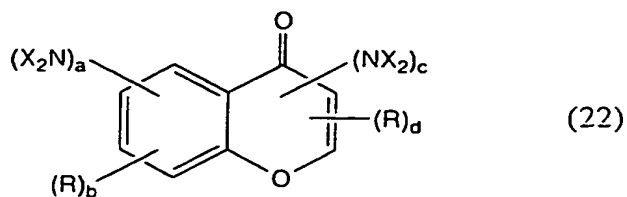
【0060】

【化117】



【0061】

【化118】

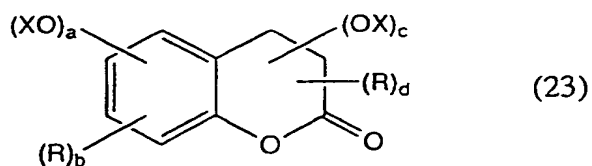


【0062】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでもよい。)

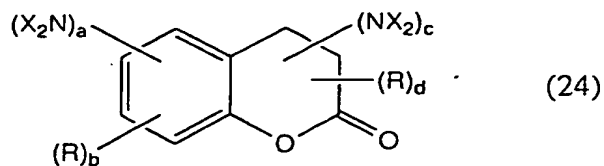
【0063】

【化119】



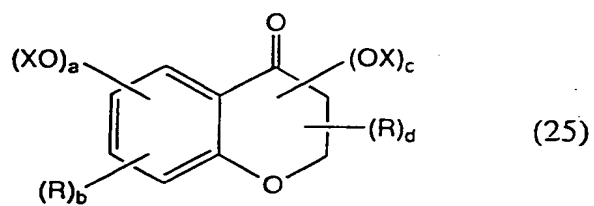
【0064】

【化120】



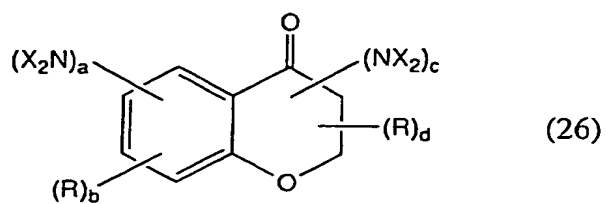
【0065】

【化 1 2 1】



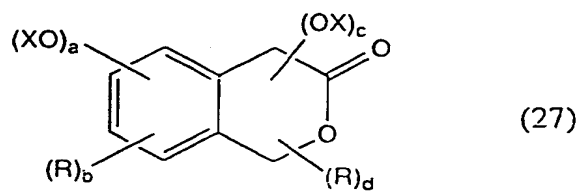
【 0 0 6 6】

【化 1 2 2】



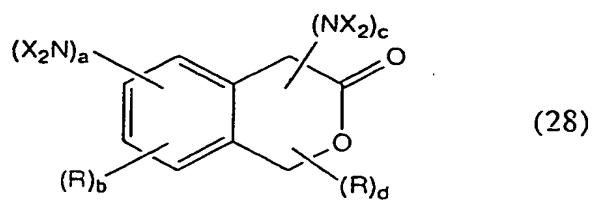
【 0 0 6 7】

【化 1 2 3】



【 0 0 6 8】

【化 1 2 4】



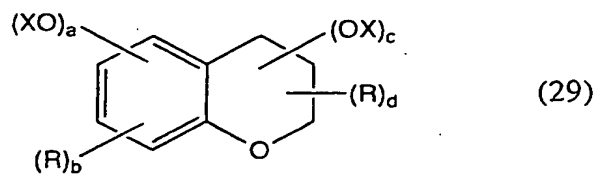
【 0 0 6 9】

(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水

素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

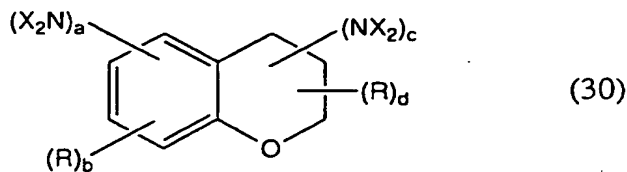
【0070】

【化125】



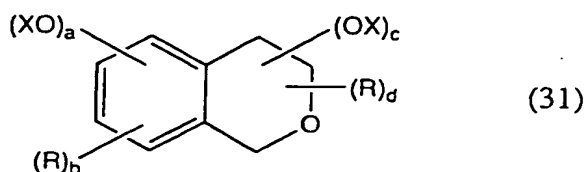
【0071】

【化126】



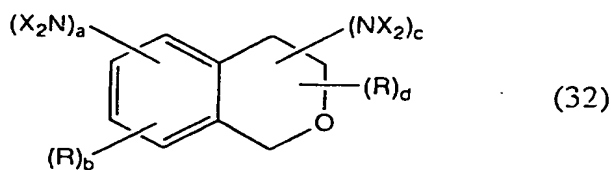
【0072】

【化 127】



【0073】

【化 128】

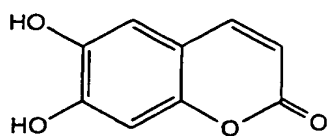


【0074】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでもよい。)

【0075】

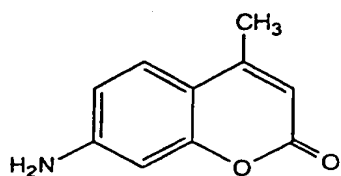
【化 1 2 9】



(58)

【0 0 7 6】

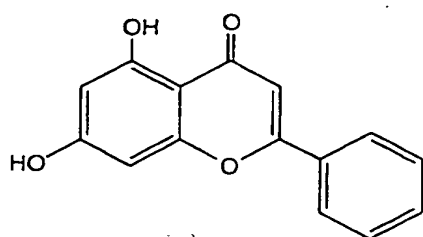
【化 1 3 0】



(59)

【0 0 7 7】

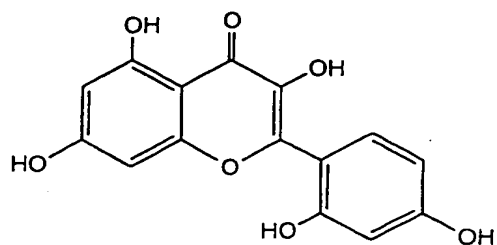
【化 1 3 1】



(60)

【0 0 7 8】

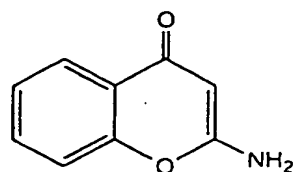
【化 1 3 2】



(61)

【0 0 7 9】

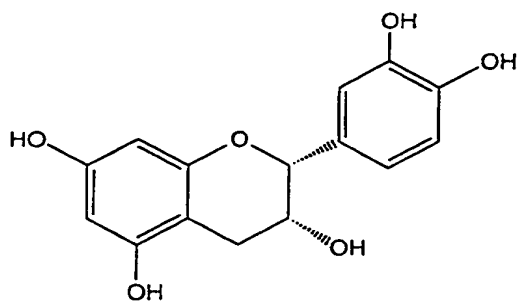
【化 133】



(62)

【0080】

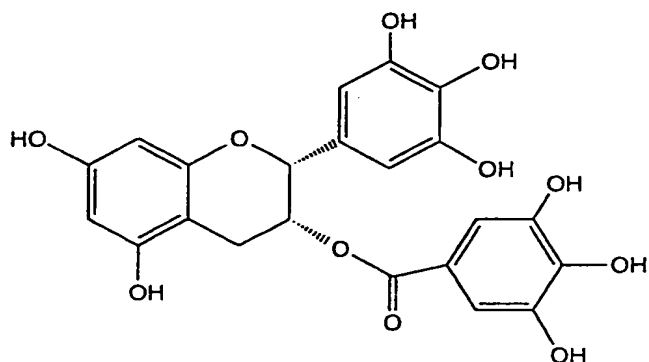
【化 134】



(63)

【0081】

【化 135】



(64)

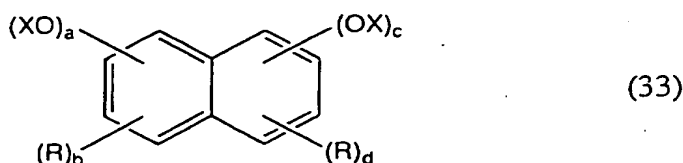
【0082】

Arが一般式(6)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが

挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

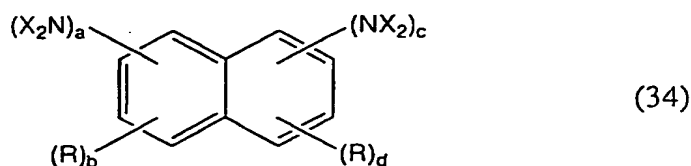
【0083】

【化136】



【0084】

【化137】



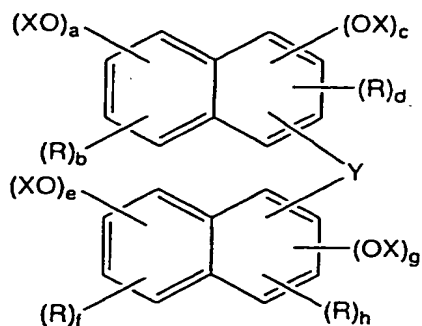
【0085】

(式(33)~(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基

、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0086】

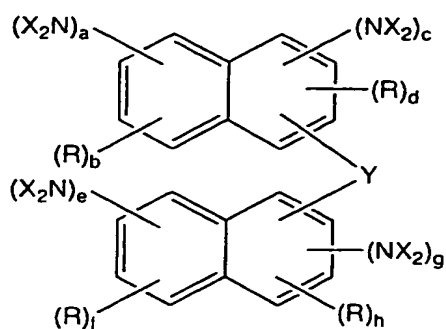
【化138】



(35)

【0087】

【化139】



(36)

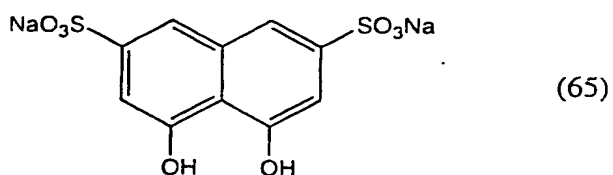
【0088】

(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニル

を含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

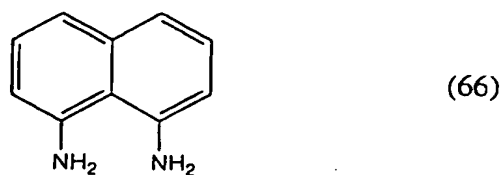
【0089】

【化140】



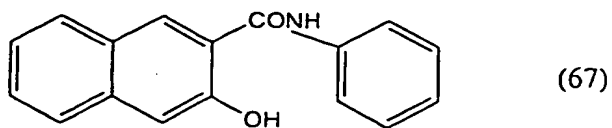
【0090】

【化141】



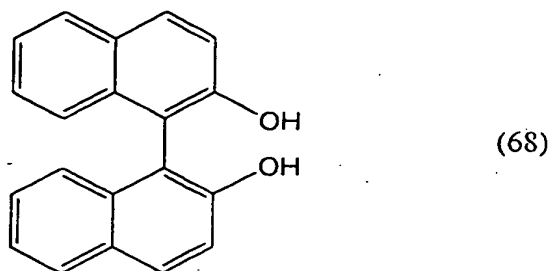
【0091】

【化 142】



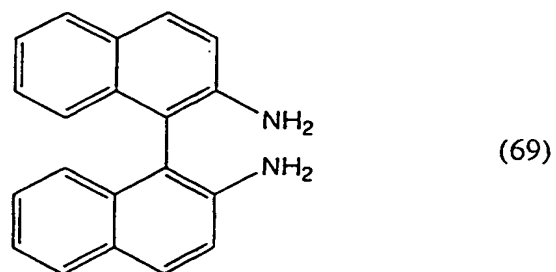
【0092】

【化 143】



【0093】

【化 144】

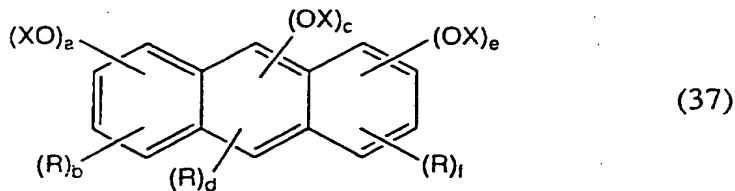


【0094】

Arが一般式(7)または(8)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

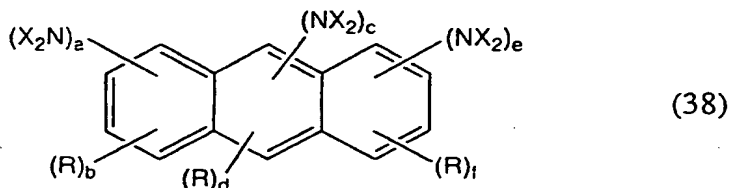
【0095】

【化145】



【0096】

【化146】

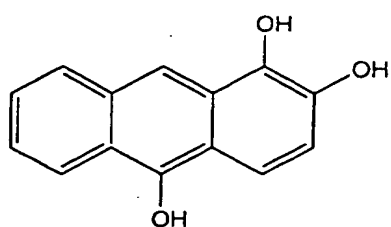


【0097】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0 0 9 8】

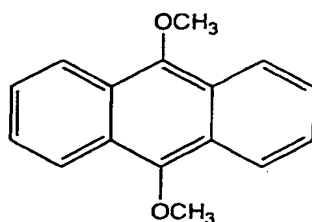
【化 1 4 7】



(70)

【0 0 9 9】

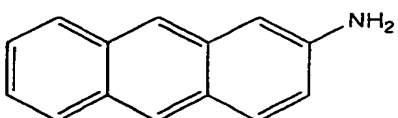
【化 1 4 8】



(71)

【0 1 0 0】

【化 1 4 9】



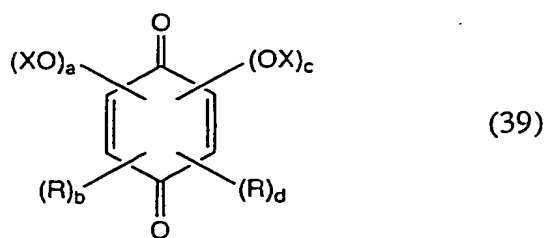
(72)

【0 1 0 1】

Arが一般式(9)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

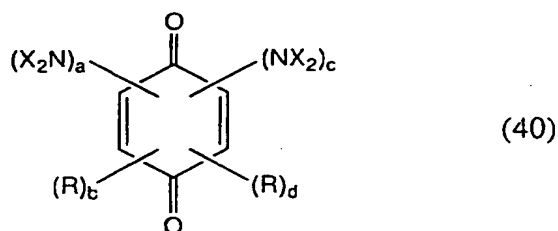
【0 1 0 2】

【化 150】



【0103】

【化 151】

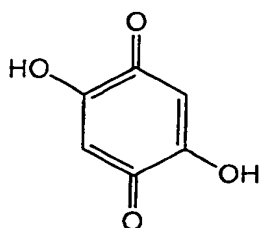


【0104】

(式(39)~(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0105】

【化152】



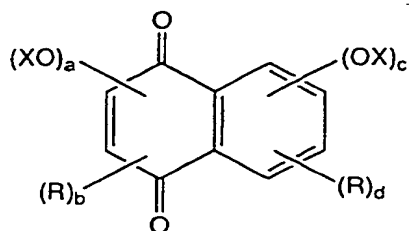
(73)

【0106】

Arが一般式(10)または(11)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0107】

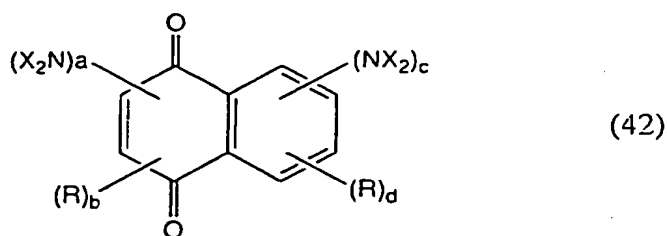
【化153】



(41)

【0108】

【化 154】

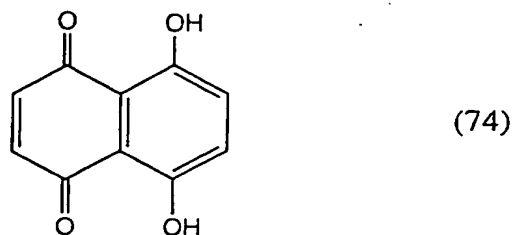


【0109】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

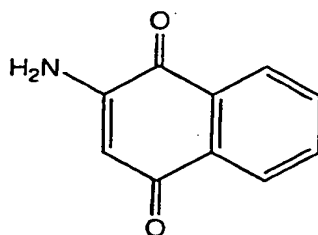
【0110】

【化 155】



【0111】

【化156】



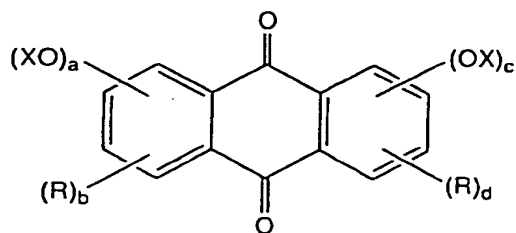
(75)

【0112】

Arが一般式(12)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0113】

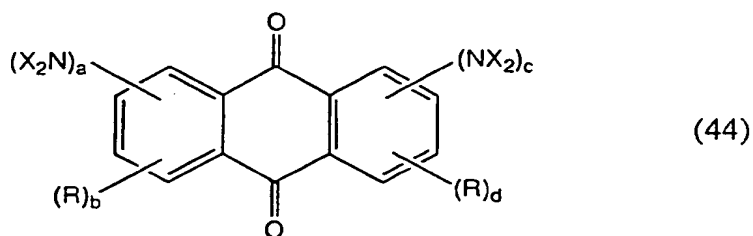
【化157】



(43)

【0114】

【化 158】

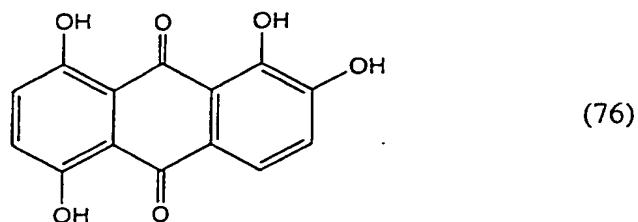


【0115】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

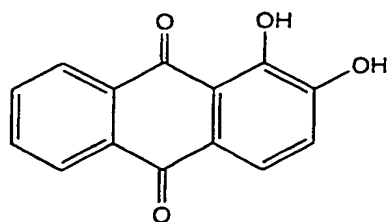
【0116】

【化 159】



【0117】

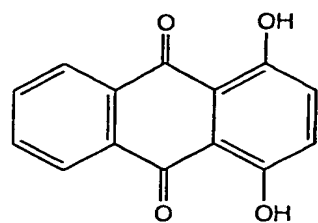
【化160】



(77)

【0118】

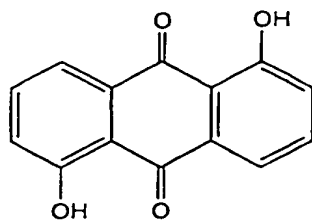
【化161】



(78)

【0119】

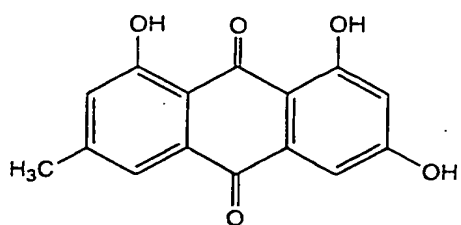
【化162】



(79)

【0120】

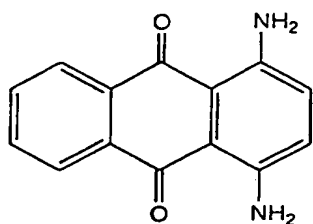
【化 163】



(80)

【0121】

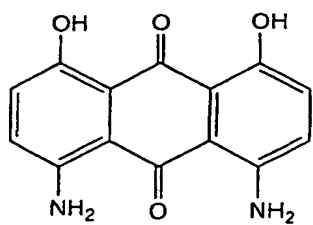
【化 164】



(81)

【0122】

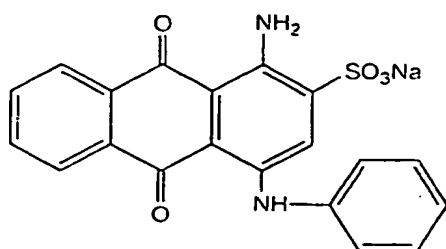
【化 165】



(82)

【0123】

【化 166】



(S3)

【0124】

このような特定の化合物の使用量としては、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物のモル数に対して0.01~100モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.05~50モルの範囲であることである。

【0125】

また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供するものである。

【0126】

本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属またはその化合物であることが好ましい。また本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが好ましい。

【0127】

本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Si, V, Cr, Ru, Rh, Pd, Te, Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na, K, Rb, Cs, Be, Si, Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸

、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0128】

本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、既に述べた一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

【0129】

本発明によるシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、CHDM変性PETの場合は、テレフタル酸とエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくはテレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル交換を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0130】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノールとのエステル交換反応は、通常マンガン化合物もしくは亜鉛化合物などのエステル交換反応触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりかもしくはこれらの触媒に共存して本

重合触媒を用いることもできる。また、本重合触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、これらの重合方法でシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造することもできる。

【0131】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0132】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物と特定の化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0133】

本発明の方法に従ってシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、金属アンチモンの析出が起こり、シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0134】

本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0135】

また、本発明の方法に従ってシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合する際には、チタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0136】

本発明で言うシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルとは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を主たる酸成分としエチレングリコールまたはシクロヘキサンジメタノールを主たるグリコール成分とするコポリエステルである。主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体であるコポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して90モル%以上含有するコポリエステルのことである。主たるグリコール成分がエチレングリコールまたはシクロヘキサンジメタノールであるコポリエステルとは、このコポリエステル中のグリコール成分に90～5モル%のエチレングリコールおよび10～95モル%のシクロヘキサンジメタノールを含有し、エチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノール以外のグリコールを10モル%以下含有するコポリエステルのことである。

【0137】

本発明で用いられるシクロヘキサンジメタノールとしては、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。これらのうちで、1,4-シクロヘキサンジメタノールがとくに好ましい。

【0138】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体以外の酸成分として、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むことができる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサニカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0139】

ジカルボン酸、多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0140】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルには、エチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノール以外のグリコール成分として、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコールなどを共重合成分として含むことができる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。

【0141】

また、本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルには公知のリン系化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、例えば、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホス

ホン酸ジフェニル、(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、(2-メトキシカルボキシエチル)フェニルホスフィン酸メチル、(4-メトキシカルボニルフェニル)フェニルホスフィン酸メチル、[2-(β -ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル]メチルホスフィン酸のエチレングリコールエステル、(1,2-ジカルボキシエチル)ジメチルホスフィンオキサイド、9,10-ジヒドロ-10-オキサ-(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの難燃性等を向上させることが可能である。

【0142】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を用いたポリエチレンテレフタレートの重合は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、 2.5kgcm^{-2} の加圧下 245°C にて、生成する水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で10分以上攪拌する。引き続き、50分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとして、さらに 275°C 、0.1Torrで一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行いポリエチレンテレフタレートを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

【0143】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒は、活性パラメータ(AP)が $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $\text{AP}(\text{min}) < \text{T}(\text{min})$ である。ただし、APは上記した方法により固有粘度が 0.5dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは市販の三酸化二アンチモン、例えばALDRICH製のAntimony(III)oxide、純度99.999%を使用し、これ

を約 10g l^{-1} の濃度となるようにエチレングリコールに 150°C で約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として $0.05\text{mol}\%$ になるように添加する。

【0144】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に用いる重合触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートは、熱安定性指標 (TD) が $\text{TD}<25\%$ を満たさなければならない。ただし、TDは固有粘度 0.6dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレート 1g をガラス試験管に入れ 130°C で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で 300°C 、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)である。好ましくは $\text{TD}<22\%$ であり、さらに好ましくは $\text{TD}<18\%$ である。TDが 25% 以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、得られる繊維やフィルムなどの極端な強度低下や著しい着色を招いてしまう。

【0145】

本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ (LP) が $\text{LP}(\text{min})>\text{T}(\text{min})\times 2$ を満たすものである。ただし、LPは上記した方法により固有粘度が 0.3dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。また、本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有する触媒は、活性パラメータ (AP) が $\text{AP}(\text{min})<\text{T}(\text{min})\times 2$ を満たすものである。好ましくは、 $\text{AP}(\text{min})<\text{T}(\text{min})\times 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $\text{AP}(\text{min})<\text{T}(\text{min})$ である。

【0146】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル中にはリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤やフェノール系、芳香族アミン系等の酸化防止剤を含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによってシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。リン系安定剤としては、リン酸ならびにトリメチルホスフェート等のリン酸エステル、亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4,4'-ビフェニレン

ジホスファイト等の亜リン酸エステル、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト等の亜ホスホン酸エステル、メチルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸ならびにホスホン酸のモノあるいはジアルキルエステルなどが挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]メタン、4,4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などが挙げられる。

【0 1 4 7】

本発明の方法に従ってシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合した後に、このコポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、コポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0 1 4 8】

本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0 1 4 9】

アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物はもともと触媒活性は十分ではないものの、本発明の特定の化合物を共存させることで、重合触媒として十分な活性を持つようになり、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを得ることができる。

【0 1 5 0】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの物性値は次のようにして測定した。

【0 1 5 1】

固有粘度 (IV) および還元粘度: p-クロロフェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4 混合溶媒 (重量比) を用いて、濃度 400mg/100ml (還元粘度は 200mg/100ml)、温度 30℃ で測定した。

【0152】

熱安定性指標 (TD) : IV が 0.6 dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレート 1g をガラス試験管に入れ 130℃ で 12 時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で 300℃、2 時間溶融したときの IV の減少率 (%)。

【0153】

(実施例 1)

ビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレートに対し、重縮合触媒として 5g/l 濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として 0.3mol% とアリザリンを酸成分に対して 0.2mol% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて 245℃ で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.5 dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間を表 1 に示す。また、上記方法で IV が 0.6 dl g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合し熱安定性指標 (TD) を求めた。溶融試験後の IV ならびに TD の値を表 1 に示す。

【0154】

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、エチレングリコール 54 重量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール 23 重量部に対しエステル交換反応触媒として酢酸マンガן四水和物を 0.038 重量部加え、常圧にて 190℃ で攪拌を開始し、温度を 220℃ まで上昇させながら、副生するメタノールを留去した。120 分後、トリメチルリン酸を 0.026 重量部加えエステル交換反応を終了した。次いで、上記重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 240℃ で 15 分間攪拌した後、75 分を要して温度を 240℃ から 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1Torr としてさらに 275℃、0.1Torr で 70 分間重縮合反応を行った。得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 2 に示す。

【0155】

(参考例 1)

重縮合触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例 1 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol% とした。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.5 dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後の IV ならびに TD の値を表 7 に示す。

【0156】

(実施例 2～28、および比較例 1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例 1 と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびポリエチレンテレフタレートの IV が 0.5 dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後の IV ならびに TD の値を表 1、表 3、表 5、表 7、表 9 に示す。また、シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合するのに要した重縮合時間および得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 2、表 4、表 6、表 8、表 10 に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。

【0157】

(実施例 29)

テレフタル酸 100 重量部、エチレングリコール 52 重量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール 32 重量部を反応缶に仕込み、 2.5 kg cm^{-2} の加圧下 240°C にて攪拌しながら副生する水を留去した。105 分後、水の副生が実質的に停止した時点で放圧した。次いで、実施例 1 と全く同じ重縮合触媒を加えて窒素雰囲気下常圧にて 240°C で 15 分間攪拌した後、75 分を要して温度を 240°C から 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 275°C 、0.1 Torr で 65 分間重縮合反応を行った。得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの還元粘度は 0.77 dl g^{-1} であった。

【0158】

(比較例 2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重合しようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で IV が 0.5 dl g^{-1} に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 1 と同様にしてシクロ

ヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合した。重縮合時間と得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 1 0 に示す。

【0 1 5 9】

(比較例 3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートと重合しようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で IV が 0.5 dl g^{-1} に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 1 と同様にしてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを重合した。重縮合時間と得られたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルの物性値を表 1 0 に示す。

【0 1 6 0】

(比較例 4)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例 2 と同様にしてポリエチレンテレフタレートと重合しようとした。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.3 dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間を表 11 に示す。

【0 1 6 1】

(比較例 5)

酢酸ナトリウムを加えなかったこと以外は実施例 2 と同様にしてポリエチレンテレフタレートと重合しようとした。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.3 dl g^{-1} に到達するまでに要した重合時間を表 11 に示す。

【0 1 6 2】

【表 1】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg ⁻¹)**	TD(%)***
実施例 1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol% 0.2mol%	55	0.46	23
実施例 2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.1mol% 0.2mol%	63	0.46	23
実施例 3	酢酸カリウム モリン	0.05mol% 0.2mol%	59	0.5	17
実施例 4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ ノン	0.03mol% 0.1mol%	85	0.48	20
実施例 5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol% 0.1mol%	67	0.47	22
実施例 6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol% 0.1mol%	61	0.47	22
実施例 7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノン	0.1mol% 0.5mol%	63	0.47	22
実施例 8	酢酸ベリリウム エビガロカテキンガレート	0.08mol% 0.15mol%	72	0.49	18

* : IV0.5dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。*** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0163】

【表2】

	重合触媒		コポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	還元粘度(dlg ⁻¹)
実施例 1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol% 0.2mol%	70	0.84
実施例 2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.1mol% 0.2mol%	65	0.78
実施例 3	酢酸カリウム モリン	0.05mol% 0.2mol%	70	0.75
実施例 4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ ノン	0.03mol% 0.1mol%	70	0.82
実施例 5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol% 0.1mol%	70	0.76
実施例 6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol% 0.1mol%	75	0.85
実施例 7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノン	0.1mol% 0.5mol%	75	0.82
実施例 8	酢酸ベリリウム エビガロカテキンガレート	0.08mol% 0.15mol%	70	0.73

【0164】

【表3】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg ⁻¹)**	TD(%)***
実施例9	酢酸ナトリウム	0.05mol%			
	カリックス[8]アレニン	0.08mol%	53	0.48	20
実施例10	酢酸コバルト	0.01mol%			
	キナリザリン	0.05mol%	80	0.46	23
実施例11	酢酸亜鉛	0.008mol%			
	1,4-ジアミノアントラキノン	0.01mol%	85	0.47	22
実施例12	酢酸マンガン	0.02mol%			
	カリックス[8]アレニン	0.08mol%	50	0.5	17
実施例13	鉄(III)アセチルアセトネート	0.02mol%			
	5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン	0.05mol%	77	0.47	22
実施例14	酢酸ニッケル	0.1mol%			
	アンスラロピン	0.1mol%	85	0.47	22
実施例15	ルテニウムアセチルアセトネート	0.05mol%			
	エスクレチン	0.2mol%	86	0.47	22

*: IV0.5dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

*** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテトラレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【 0 1 6 5 】

【表 4】

	重合触媒		コポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	還元粘度(dlg ⁻¹)
実施例 9	酢酸ナトリウム カリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.08mol%	60	0.81
実施例 10	酢酸コバルト キナリザリン	0.01mol% 0.05mol%	65	0.78
実施例 11	酢酸亜鉛 1,4-ジアミノアントラキノン	0.008mol% 0.01mol%	65	0.75
実施例 12	酢酸マンガン カリックス[8]アレーン	0.02mol% 0.08mol%	60	0.83
実施例 13	鉄(III)アセチルアセトネート 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン	0.02mol% 0.05mol%	65	0.81
実施例 14	酢酸ニッケル アンストラロピン	0.1mol% 0.1mol%	60	0.77
実施例 15	ルテニウムアセチルアセトネート エスクレチン	0.05mol% 0.2mol%	65	0.72

【 0 1 6 6 】

【表 5】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg ⁻¹)**	TD(%)***
実施例 16	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	87	0.47	22
実施例 17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ ン酸二ナトリウム	0.2mol% 0.1mol%	74	0.46	23
実施例 18	酢酸パラジウム エモジン	0.5mol% 0.5mol%	62	0.46	23
実施例 19	酢酸銀 アンストラロビン	0.1mol% 0.3mol%	79	0.45	23
実施例 20	テトラブトキシジルコニウム p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	50	0.49	18
実施例 21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol%	61	0.46	23
実施例 22	酢酸セシウム エピガロカテキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	77	0.47	22

*: IV0.5dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

*** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0167】

【表6】

	重合触媒		コポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	還元粘度(dlg ⁻¹)
実施例16	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	65	0.74
実施例17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ ン酸二ナトリウム	0.2mol% 0.1mol%	60	0.78
実施例18	酢酸パラジウム エモジン	0.5mol% 0.5mol%	65	0.84
実施例19	酢酸銀 アンスラロピン	0.1mol% 0.3mol%	60	0.77
実施例20	テトラブトキシジルコニウム p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	60	0.85
実施例21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol%	65	0.81
実施例22	酢酸セシウム エピガロカテキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	65	0.73

【0168】

【表7】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後 IV(dlg ⁻¹)**	TD(%)***
実施例 2 3	酢酸ルビジウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ ノン	0.05mol%	69	0.49	18
実施例 2 4	酢酸インジウム 2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル	0.05mol% 0.4mol%	115	0.47	22
実施例 2 5	酢酸ランタン キナリザリン	0.05mol% 0.05mol%	94	0.47	22
実施例 2 6	テトラエトキシシラン モリン	0.1mol% 0.2mol%	65	0.46	23
参考例 1	三酸化アンチモン	0.05mol%	66	0.46	23

*: IV0.5dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0169】

【表 8】

	重合触媒		コポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	還元粘度(dlg ⁻¹)
実施例 23	酢酸ルビジウム	0.05mol%		
	1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン	0.2mol%	65	0.77
実施例 24	酢酸インジウム	0.05mol%		
	2,2'-ジヒドロキシフェニルエーテル	0.4mol%	75	0.68
実施例 25	酢酸ランタン	0.05mol%		
	キナリザリン	0.05mol%	70	0.76
実施例 26	テトラエトキシシラン	0.1mol%		
	モリン	0.2mol%	75	0.75

【0170】

特平 1 1 - 2 6 7 4 2

【表 9】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後 IV(dlg ⁻¹)**	TD(%)***
比較例 1	酢酸リチウム	0.005mol%			
	ギナリザリン	0.01mol%	166	0.52	13
比較例 2	酢酸リチウム	0.3mol%	180以上	-	-
比較例 3	アリザリン	0.2mol%	180以上	-	-

*: IV0.5dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

** : IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6dlg⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0171】

【表10】

	重合触媒		コポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	還元粘度(dlg ⁻¹)
比較例1	酢酸リチウム	0.005mol%		
	ギナリザリン	0.01mol%	140	0.66
比較例2	酢酸リチウム	0.3mol%	150	0.32
	アリザリン	0.2mol%	150	0.29

【0172】

【表 1 1】

	重合触媒		
	触媒組成	添加量	重合時間(min)****
比較例 4	酢酸ナトリウム	0.1mol%	144
比較例 5	キナリザリン	0.2mol%	162

****: IV0.3dlg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

【0 1 7 3】

【発明の効果】

本発明によれば、アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法が提供される。本発明のシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルは、食品用、クレジットカード用、化粧品用等のシート、食品包装用等の各種フィルム、電子部品等の各種成形体への応用が可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒を用いて重合した熱安定性に優れたシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 シクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく特定の活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが特定の熱安定性指標を満たす触媒を用いてシクロヘキサンジメタノールのコポリエステルを製造する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)